

10/070 507
Rec'd PCT/PTO 29 JUN 2004

REC'D 10 SEP 2001

WIPO

PCT

PCT/JP 01/06375

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

24.07.01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 7月25日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-224008

出 願 人
Applicant(s):

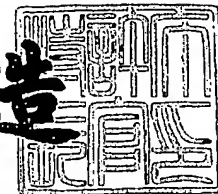
三井化学株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 8月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3074741

【書類名】 特許願

【整理番号】 C02175-010

【提出日】 平成12年 7月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 白 田 孝

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 川 崎 雅 昭

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 菊 地 義 治

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

特2000-224008

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710873

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明 細 書
 【発明の名称】 硬化性ゴム組成物およびその用途
 【特許請求の範囲】

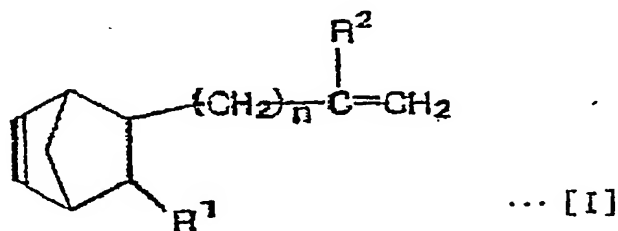
【請求項 1】

非共役ポリエンである下記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) と

アルコール類 (B 1) および/または加水分解性エステル化合物 (B 2) (加水分解性有機シリコン化合物 (C) を除く) と、

加水分解性有機シリコン化合物 (C) と
 を含有してなることを特徴とする硬化性ゴム組成物；

【化 1】

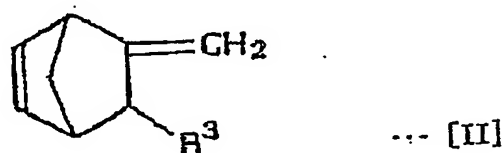


[式中、n は 0 ないし 10 の整数であり、

R¹ は水素原子または炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基であり、

R² は水素原子または炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基である]、

【化 2】



[式中、R³ は水素原子または炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基である]、

【化 3】



〔式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり

aは0、1または2の整数である〕。

【請求項 2】

前記シリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)と、

前記アルコール類(B1)および／または前記加水分解性エステル化合物(B2)であるオルト蠟酸アルキルと、

前記加水分解性有機シリコン化合物(C)であるアルコキシシラン化合物とを含有してなることを特徴とする請求項1に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 3】

さらに硬化促進剤(D)を含有していることを特徴とする請求項1または2に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 4】

前記アルコール類(B1)が、メタノール、エタノール、2-メトキシエタノール、sec-ブタノールまたはtert-ブタノールであることを特徴とする請求項1または2に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 5】

前記オルト蠟酸アルキルが、オルト蠟酸メチルまたはオルト蠟酸エチルであることを特徴とする請求項2に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 6】

前記硬化促進剤(D)が、カルボン酸の金属塩であることを特徴とする請求項

3 に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 7】

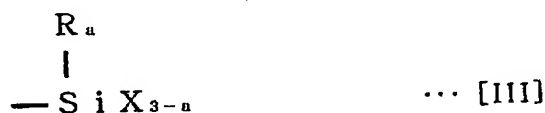
下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体 (E) と、

アルコール類 (B 1) および／または加水分解性エステル化合物 (B 2) (加水分解性有機シリコン化合物 (C) を除く) と、

加水分解性有機シリコン化合物 (C) と含有してなる架橋可能なゴム組成物であって、

電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジヤーの用途に用いられることを特徴とする硬化性ゴム組成物；

【化 4】



[式中、R は、炭素原子数 1 ～ 12 の 1 価炭化水素基であり、

X はハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり

a は 0、1 または 2 の整数である]。

【請求項 8】

前記有機重合体 (E) と、

前記アルコール類 (B 1) および／または前記加水分解性エステル化合物 (B 2) であるオルト燐酸アルキルと、

前記加水分解性有機シリコン化合物 (C) であるアルコキシシラン化合物と含有してなる架橋可能なゴム組成物であって、

電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジヤーの用途に用いられることを特徴とする請求項 7 に記載の硬化性ゴム組成物；

【化 5】



【式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり

aは0、1または2の整数である】。

【請求項 9】

さらに硬化促進剤（D）を含有していることを特徴とする請求項7または8に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 10】

前記電気・電子部品の用途が、重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着剤；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材であることを特徴とする請求項7または8に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 11】

前記シーリング材が、冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロンまたは漏電ブレーカー用のシール材として用いられることを特徴とする請求項10に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 12】

前記ポッティング材が、トランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために用いられることを特徴とする請求項10に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 13】

前記コーティング材が、高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッド I C の回路素子；H I C ；電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤーのパッファー材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために用いられることを特徴とする請求項 1 0 に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 1 4】

前記接着剤が、ブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために用いられることを特徴とする請求項 1 0 に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 1 5】

前記輸送機の用途が、自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途であることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 1 6】

前記自動車の用途が、自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルター用のシーリング材；イグナイタ H I C もしくは自動車用ハイブリッド I C 用のポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラスもしくはエンジンコントロール基板用のコーティング材；またはオイルパンのガスケット、タイミングベルトカバーのガスケット、モール、ヘッドランプレンズ、サンルーフシールもしくはミラー用の接着剤であることを特徴とする請求項 1 5 に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 1 7】

前記船舶の用途が、配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；または電線もしくはガラス用の接着剤であることを特徴とする請求項 1 5 に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 1 8】

前記土木・建築の用途が、商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケースにおける内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジング

ボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防振シートに用いられることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 1 9】

前記医療の用途が、医薬用ゴム栓、シリンジガスケットもしくは減圧血管用ゴム栓用のシール材料であることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 2 0】

前記レジャーの用途が、スイミングキャップ、ダイビングマスクもしくは耳栓用のスイミング部材；またはスポーツシューズもしくは野球グローブ用のゲル緩衝部材であることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の硬化性ゴム組成物。

【請求項 2 1】

下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体 (E) と、

アルコール類 (B 1) および／または加水分解性エステル化合物 (B 2) (加水分解性有機シリコン化合物 (C) を除く) と、

加水分解性有機シリコン化合物 (C) と含有してなる架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするシーリング材；

【化 6】



【式中、R は、炭素原子数 1 ～ 12 の 1 価炭化水素基であり、

X はハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり

a は 0、1 または 2 の整数である】。

【請求項 22】

さらに硬化促進剤 (D) を含有していることを特徴とする請求項 21 に記載のシーリング材。

【請求項 23】

下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体 (E) と、

アルコール類 (B1) および／または加水分解性エステル化合物 (B2) (加水分解性有機シリコン化合物 (C) を除く) と、

加水分解性有機シリコン化合物 (C) と含有してなる架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするポッティング材；

【化 7】



[式中、R は、炭素原子数 1～12 の 1 価炭化水素基であり、

X はハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

a は 0、1 または 2 の整数である】。

【請求項 24】

さらに硬化促進剤 (D) を含有していることを特徴とする請求項 23 に記載のポッティング材。

【請求項 25】

下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体 (E) と、

アルコール類 (B1) および／または加水分解性エステル化合物 (B2) (加

水分解性有機シリコン化合物 (C) を除く) と、

加水分解性有機シリコン化合物 (C) と
を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするコーティング材
;

【化 8】



[式中、R は、炭素原子数 1 ～ 12 の 1 価炭化水素基であり、

X はハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

a は 0、1 または 2 の整数である]。

【請求項 26】

さらに硬化促進剤 (D) を含有していることを特徴とする請求項 25 に記載のコーティング材。

【請求項 27】

下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体 (E) と、

アルコール類 (B1) および／または加水分解性エステル化合物 (B2) (加水分解性有機シリコン化合物 (C) を除く) と、

加水分解性有機シリコン化合物 (C) と
を含有してなる架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする接着剤；

【化 9】



[式中、R は、炭素原子数 1 ～ 12 の 1 価炭化水素基であり、

Xはヒドライド基、ハロゲン基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

aは0、1または2の整数である]。

【請求項28】

さらに硬化促進剤(D)を含有していることを特徴とする請求項27に記載の接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、安定な硬化性ゴム組成物およびその用途に関し、さらに詳しくは、非共役ポリエンが特定の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物であり、かつ分子中に特定の加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを含有する硬化性ゴム組成物およびその用途に関する。

【0002】

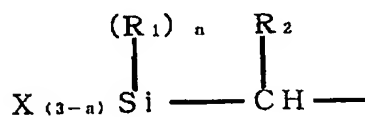
【発明の技術的背景】

シリル基含有ビニル系樹脂は、水分特に大気中の水分による常温硬化が可能という特徴があり、塗料、接着剤としての用途が考えられているが、ポットライフが短かく、耐候性が劣るため、使用が制限される場合があった。

特公昭63-47747号公報には、ビニル系樹脂組成物に関する発明が提案されている。この発明の組成物中のシリル基含有ビニル系樹脂は、

【0003】

【化10】



【0004】

(式中、 R_1 、 R_2 は、水素または炭素数1～10までのアルキル基、アリール基、アラルキル基より選ばれる1価の炭化水素基、Xは、ハロゲン、アルコキシ、アシロキシ、アミノキシ、フェノキシ、チオアルコキシ、アミノ基より選ばれる基で、少なくとも1個はアルコキシ基またはフェノキシ基であり、aは0～2までの整数を示す。)

で示されるシリル基を分予中に少なくとも1つ以上有する分子量が1000～20000までのシリル基含有ビニル系樹脂(A)である。

【0005】

この組成物は、このビニル系樹脂(A)と、(B)アルコール類および/またはオルトギ酸アルキル、(C)アルコキシシラン化合物の(A)、(B)、(C)からなる安定な硬化性組成物であると記載されており、さらに以下のように記載されている。この発明は、末端あるいは側鎖にシリル基を含有する化合物を含む組成物であり、更に水分特に大気中の水分による常温硬化が可能というシリル基含有ビニル系樹脂の特徴を備えているだけでなくポットライフが長いという安定な特徴も兼ね備えている。したがって、現在、無公害化、省資源化が大きく注目されつつある無溶剤型塗料あるいは高固型分塗料用の樹脂として非常に好都合なものである。特に、この発明の樹脂は、これまでのビニル系樹脂に比べ分子量が低いため、この目的に沿った無溶剤型あるいは高固型分塗料への応用が容易となるのも大きな利点である。この発明の組成物中のシリル基含有ビニル系樹脂は、たとえば炭素-炭素二重結合を有するビニル系樹脂とヒドロシラン化合物とをVIII族遷移金属の触媒下で反応させることにより容易に製造される。

【0006】

しかしながら、本願発明者らは、追試を行なったところ、上記に示す特徴を有するものの、室温での硬化性および耐候性が充分とは言えないものであることを確認している。

【0007】

【発明の目的】

本発明は、保存安定性に優れ、しかも、硬化速度が速く、耐候性に優れる硬化物を調製できる硬化性ゴム組成物およびその用途を提供することを目的としてい

る。

【0008】

【発明の概要】

本発明に係る硬化性ゴム組成物は、

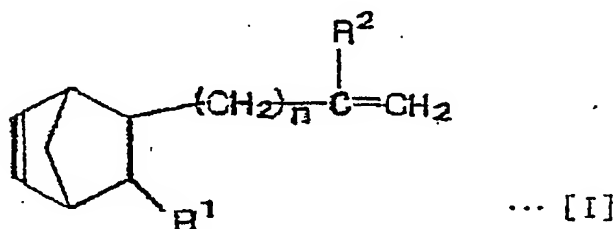
非共役ポリエンである下記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) と

アルコール類 (B1) および/または加水分解性エステル化合物 (B2) (加水分解性有機シリコン化合物 (C) を除く)、好ましくはオルト蠟酸アルキルと

加水分解性有機シリコン化合物 (C)、好ましくはアルコキシシラン化合物と含有してなることを特徴としている。

【0009】

【化11】



【0010】

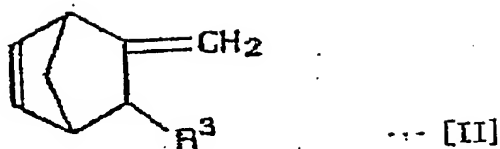
[式中、nは0ないし10の整数であり、

R¹は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

R²は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である。]

【0011】

【化12】



【0012】

【式中、 R^3 は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である。】

【0013】

【化13】



【0014】

【式中、 R は、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

X はハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり

a は0、1または2の整数である。】

本発明に係る硬化性ゴム組成物は、さらに硬化促進剤(D)を含有していてもよい。硬化促進剤(D)としては、カルボン酸の金属塩が好ましく用いられる。

【0015】

前記アルコール類(B1)としては、メタノール、エタノール、2-メトキシエタノール、sec-ブタノールまたはtert-ブタノールが好ましく用いられる。

前記加水分解性エステル化合物(B2)としては、オルト蠟酸アルキルが好ましくは、具体的には、オルト蠟酸メチルまたはオルト蠟酸エチルが好ましく用いられる。

【0016】

本発明に係る他の硬化性ゴム組成物は、

下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体 (E) と、

アルコール類 (B 1) および／または加水分解性エステル化合物 (B 2) (加水分解性有機シリコン化合物 (C) を除く)、好ましくはオルト蟻酸アルキルと

加水分解性有機シリコン化合物 (C)、好ましくはアルコキシシラン化合物とを含有してなる架橋可能なゴム組成物であって、

電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジャーの用途に用いられることを特徴としている。

【0017】

前記電気・電子部品の用途としては、たとえば重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着剤；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材が挙げられる。

前記シーリング材は、たとえば冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロンまたは漏電ブレーカー用のシール材として用いられる。

【0018】

前記ポッティング材は、たとえばトランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために用いられる。

前記コーティング材は、高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッドICの回路素子；HIC；電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤーのパッファー材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために用いられる。

【0019】

前記接着剤は、ブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために用いられる。

前記輸送機の用途としては、たとえば自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途が挙げられる。

前記自動車の用途としては、具体的には、自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルター用のシーリング材；イグナイタ H I C もしくは自動車用ハイブリッド I C 用のポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラスもしくはエンジンコントロール基板用のコーティング材；またはオイルパンのガスケット、タイミングベルトカバーのガスケット、モール、ヘッドランプレンズ、サンルーフシールもしくはミラー用の接着剤の用途が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

前記船舶の用途としては、具体的には、配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；または電線もしくはガラス用の接着剤の用途が挙げられる。

前記土木・建築の用途としては、たとえば商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケースにおける内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防振シートの用途に用いられる。

【 0 0 2 1 】

前記医療の用途としては、たとえば医薬用ゴム栓、シリンジガスケットもしくは減圧血管用ゴム栓用のシール材料が挙げられる。

前記レジャーの用途としては、たとえばスイミングキャップ、ダイビングマスクもしくは耳栓用のスイミング部材；またはスポーツシューズもしくは野球グローブ用のゲル緩衝部材が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

本発明に係るシーリング材、ポッティング材、コーティング材、および接着剤は、

前記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的

に不飽和二重結合を含まない有機重合体 (E) と、

アルコール類 (B 1) および／または加水分解性エステル化合物 (B 2) (加水分解性有機シリコン化合物 (C) を除く)、好ましくはオルト蟻酸アルキルと

加水分解性有機シリコン化合物 (C)、好ましくはアルコキシシラン化合物とを含有してなる架橋可能なゴム組成物からなることを特徴としている。

【0 0 2 3】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係る硬化性ゴム組成物およびその用途について具体的に説明する。

本発明に係る硬化性ゴム組成物は、シリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) と、アルコール類 (B 1) および／または加水分解性エステル化合物 (B 2) と、加水分解性有機シリコン化合物 (C) と、必要に応じて硬化促進剤 (D) とを含有してなる。

【0 0 2 4】

【シリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A)】

本発明で用いられるシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有しており、特定のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A₀) に、特定のケイ素化合物をヒドロシリレーション反応 (ヒドロシリル化反応) させることなどにより得ることができる。

【0 0 2 5】

【化 1 4】



【0 0 2 6】

一般式 [III] において、R は、非置換または置換の炭素原子数 1 ~ 12 の 1

価炭化水素基であり、好ましくは脂肪族不飽和結合を有さない1価炭化水素基であり、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、これらの炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をフッ素原子等のハロゲン原子などで置換した基が挙げられる。

【0027】

また、Xは、ハイドライド基（ $-H$ ）、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基、またはアミノ基である。

ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、酸アミド基およびチオアルコキシ基の具体例は、後述する一般式 [IV] 中のXにおけるこれらの基の具体例と同じ基が挙げられる。

【0028】

aは0、1または2の整数であり、好ましくは0または1である。

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0)

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0)は、エチレンと、炭素原子数3～20の α -オレフィンと、非共役ポリエンとのランダム共重合体である。

【0029】

このような炭素原子数3～20の α -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。中でも、炭素原子数3～10の α -オレフィンが好ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

【0030】

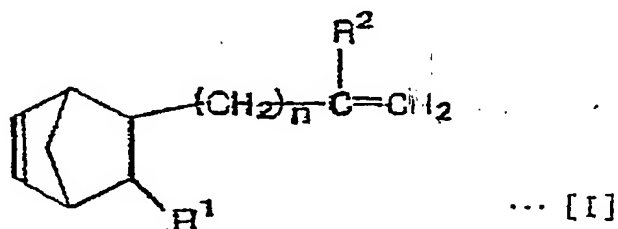
これらの α -オレフィンは、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられ

る。

本発明で用いられる非共役ポリエンは、下記的一般式 [I] または [II] で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物である。

【0031】

【化15】



【0032】

一般式 [I] において、 n は 0 ないし 10 の整数であり、

R^1 は水素原子または炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基であり、

R^1 の炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、 t -ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

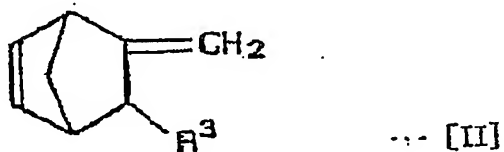
【0033】

R^2 は水素原子または炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基である。

R^2 の炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基の具体例としては、上記 R^1 の具体例のうち、炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基が挙げられる。

【0034】

【化16】



【0035】

一般式 [II] において、 R^3 は水素原子または炭素原子数 1～10 のアルキル基である。

R^3 のアルキル基の具体例としては、上記 R^1 のアルキル基の具体例と同じアルキル基を挙げることができる。

上記一般式 [I] または [II] で表わされるノルボルネン化合物としては、具体的には、5-メチレン-2- ノルボルネン、5-ビニル-2- ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2- ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2- ノルボルネン、5-(1-メチル-2- プロペニル)-2- ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2- ノルボルネン、5-(1-メチル-3- ブテニル)-2- ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2- ノルボルネン、5-(1-メチル-4- ペンテニル)-2- ノルボルネン、5-(2,3-ジメチル-3- ブテニル)-2- ノルボルネン、5-(2-エチル-3- ブテニル)-2- ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2- ノルボルネン、5-(3-メチル-5- ヘキセニル)-2- ノルボルネン、5-(3,4-ジメチル-4- ペンテニル)-2- ノルボルネン、5-(3-エチル-4- ペンテニル)-2- ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2- ノルボルネン、5-(2-メチル-6- ヘプテニル)-2- ノルボルネン、5-(1,2-ジメチル-5- ヘキセニル)-2- ノルボルネン、5-(5-エチル-5- ヘキセニル)-2- ノルボルネン、5-(1,2,3-トリメチル-4- ペンテニル)-2- ノルボルネンなど挙げられる。このなかでも、5-ビニル-2- ノルボルネン、5-メチレン-2- ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2- ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2- ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2- ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2- ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2- ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2- ノルボルネンが好ましい。これらのノルボルネン化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0036】

上記ノルボルネン化合物たとえば5-ビニル-2- ノルボルネンの他に、本発明の目的とする物性を損なわない範囲で、以下に示す非共役ポリエンを併用することもできる。

このような非共役ポリエンとしては、具体的には、1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジ

エン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；

メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン；

2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,3-ノルボルナジエン等のトリエンなどが挙げられる。

【0037】

上記のような諸成分からなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) は、以下のような特性を有している。

(i) エチレンと炭素原子数 3～20 の α -オレフィンとのモル比 (エチレン/ α -オレフィン)

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) は、

(a) エチレンで導かれる単位と (b) 炭素原子数 3～20 の α -オレフィン (以下単に α -オレフィンということがある) から導かれる単位とを、40/60～95/5、好ましくは 50/50～90/10、さらに好ましくは 55/45～85/15、特に好ましくは 60/40～80/20 のモル比 [(a)/(b)] で含有している。

【0038】

このモル比が上記範囲内にある、耐熱老化性、強度特性およびゴム弾性に優れるとともに、耐寒性および加工性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(ii) ヨウ素価

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) のヨウ素価は、0.5～50 (g/100g)、好ましくは 0.8～40 (g/100g)、さらに好ましくは 1～30 (g/100g)、特に好ましくは 1.5～25 (g/100g) である。

【0039】

あり、 n は0または1～3の整数である）で表わされる可溶性バナジウム化合物、または VX_4 （ X はハロゲン原子である）で表わされるバナジウム化合物。

【0042】

上記可溶性バナジウム化合物（ H ）は、重合反応系の炭化水素媒体に可溶性の成分であり、具体的には、一般式 $VO(OR)_aX_b$ または $V(OR)_cX_d$ （式中、 R は炭化水素基であり、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a+b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c+d \leq 4$ ）で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を代表例として挙げるができる。

【0043】

より具体的には、 $VOCl_3$ 、 $VO(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_2Cl$ 、 $VO(O-is-C_3H_7)_2Cl_2$ 、 $VO(O-n-C_4H_9)_2Cl_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 、 $VOBr_3$ 、 VCl_4 、 $VOCl_3$ 、 $VO(O-n-C_4H_9)_2$ 、 $VCl_3 \cdot 2OC_6H_{12}OH$ などを例示することができる。

(I) $R'_mAlX'_{3-m}$ （ R' は炭化水素基であり、 X' はハロゲン原子であり、 m は1～3である）で表わされる有機アルミニウム化合物。

【0044】

上記有機アルミニウム化合物（I）としては、具体的には、

トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシド等のアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$R^1_{0.5}Al(OR^1)_{0.5}$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エ

チルアルミニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミド等のアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0045】

本発明において、上記化合物（H）のうち、 VOCl_3 で表わされる可溶性バナジウム化合物と、上記化合物（I）のうち、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Al}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ のブレンド物（ブレンド比は1/5以上）を触媒成分として使用すると、ソックスレー抽出（溶媒：沸騰キシレン、抽出時間：3時間、メッシュ：325）後の不溶解分が1%以下であるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A₉）が得られるので好ましい。

【0046】

また、上記共重合の際に使用する触媒として、いわゆるメタロセン触媒たとえば特開平9-40586号公報に記載されているメタロセン触媒を用いても差し支えない。

ケイ素化合物

本発明で用いられるケイ素化合物は、下記一般式〔IV〕で表わされる。

【0047】

〔化17〕



このヨウ素価が上記範囲内にある、加水分解性シリル基を目的とする含有基に調整でき、耐圧縮永久歪みに優れるとともに、耐環境劣化性 (= 耐熱老化性) に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。ヨウ素価が 50 を超えると、コスト的に不利になるので好ましくない。

(iii) 極限粘度

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエノランダム共重合体 (A_0) の 1

35℃でチカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.001~2 dl/g、好ま

しくは 0.01~2 dl/g、さらに好ましくは 0.05~1 dl/g、より好

ましくは 0.05~0.7 dl/g、特に好ましくは 0.1~0.5 dl/g で

あることが望ましい。

[0040]

この極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内にあると、強度特性および耐圧縮永久歪み性

に優れた架橋ゴム成形体を提供できる、流動性に優れたゴム組成物が得られる。

(iv) 分子量分布 (M_w/M_n)

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエノランダム共重合体 (A_0) の G

PCにより測定した分子量分布 (M_w/M_n) は、3~100、好ましくは 3、

3~75、さらに好ましくは 3、5~50 である。

[0041]

この分子量分布 (M_w/M_n) が上記範囲内にあると、加工性に優れるとも

に、強度特性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエノランダム共重

合体 (A_0) は、下記化合物 (I) および (I) を主成分として含有する触媒

の存在下に、重合温度 30~60℃、特に 30~59℃、重合圧力 4~12 kg

f/cm²、特に 5~8 kg f/cm²、非共役ポリエノとエチレンとの供給量の

モル比 (非共役ポリエノ/エチレン) 0.01~0.2 の条件で、エチレンと、

炭素原子数 3~20 の α -オレフィンと、上記一般式 [I] または [II] で表わ

される末端ビニル基含有ノルボルレン化合物とをランダム共重合することにより

得られる。共重合は、炭化水素媒体中で行なうのが好ましい。

(H) $VO(O R)_n X_{3-n}$ (式中、R は炭化水素基であり、X はハロゲン原子で

【0048】

一般式 [IV] において、Rは、非置換または置換の炭素原子数1～12の1価炭化水素基、好ましくは脂肪族不飽和結合を有さない1価炭化水素基であり、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、これらの炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をフッ素原子等のハロゲン原子などで置換した基が挙げられる。

【0049】

また、Xは、ハイドライド基（-H）、ハロゲン基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、チオアルコキシ基、またはアミノ基である。

ハロゲン基としては、たとえば、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0050】

アルコキシル基としては、たとえば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、プロポキシブトキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、フェノキシ基、などが挙げられる。

アシルオキシ基としては、たとえば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる。

【0051】

ケトキシメート基としては、たとえば、アセトキシメート基、ジメチルケトキシメート基、ジメチルケトキシメート基、シクロヘキシルメート基などが挙げられる。

アミド基としては、たとえば、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジプロピルアミド基、ジブチルアミド基、ジフェニルアミド基などが挙げられる。

【0052】

酸アミド基としては、たとえば、カルボン酸アミド基、マレイン酸アミド基、アクリル酸アミド基、イタコン酸アミド基などが挙げられる。

チオアルコキシ基としては、たとえば、チオメトキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオイソプロポキシ基、チオイソブトキシ基、sec-チオブトキシ基、tert-チオブトキシ基、チオベンチルオキシ基、チオヘキシルオキシ基、チオフェノキシ基などが挙げられる。

【0053】

アミノ基としては、たとえば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などが挙げられる。

これらの中では、アルコキシ基 特に炭素原子数1～4のアルコキシ基が好ましい。

上記一般式 [IV] における a は 0、1 または 2 の整数であり、好ましくは 0 または 1 である。

【0054】

上記一般式 [IV] で表わされるケイ素化合物としては、具体的には、

トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、エチルジクロロシラン、ジエチルクロロシラン、フェニルジクロロシラン、ジフェニルクロロシラン等のハロゲン化シラン類；

トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、エチルジメトキシシラン、ブチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、エチルジエトキシシラン、ブチルエトキシシラン、フェニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン類；

トリアセトキシシラン、メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン等のアシロキシシラン類；

トリス（アセトキシメート）シラン、ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（メチルエチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシラン等のケトキシメートシラン類；

アミノキシシラン、トリアミノキシシラン等のアミノオキシシラン類；

メチルジアミノシラン、トリアミノシラン等のアミノシラン類などが挙げられる。これらの中では、特にアルコキシシラン類が望ましい。

【0055】

上記一般式 [IV] で表わされるケイ素化合物は、上記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) 中の二重結合 1 モル当たり、0.01~5 モル、好ましくは 0.01~3 モルとすることが好ましい。

ハイドロシリレーション反応は、遷移金属錯体の触媒を使用して行なう。

このような触媒としては、たとえば白金、ロジウム、コバルト、パラジウムおよびニッケルから選ばれる VIII 族遷移金属錯体化合物が有効に使用される。これらの中では、特に塩化白金酸、白金オレフィン錯体のような白金系触媒が好ましい。この場合、触媒の使用量は触媒量であるが、好ましくは反応物 (エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0)) に対して、金属単位として 0.1~10,000 ppm、好ましくは 1~1000 ppm、特に好ましくは 20~200 ppm である。このハイドロシリレーション反応の好適な温度は 30~180℃、好ましくは 60~150℃ である。また、このハイドロシリレーション反応は、必要に応じて加圧下で行なうことができる。反応時間は 10 秒~10 時間程度である。

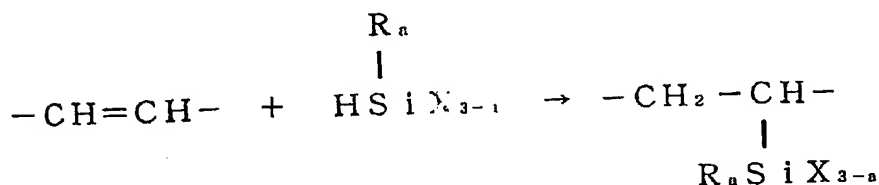
【0056】

なお、この反応では、溶剤は使用してもしなくてもよいが、使用する場合はエーテル類、炭化水素類のような不活性溶剤が好ましい。

本発明においては、上記ハイドロシリレーション反応により、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) 中の二重結合に、上記一般式 [IV] で表わされるケイ素化合物の SiH 基が付加した、下記のような加水分解性シリル基含有のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) が得られる。

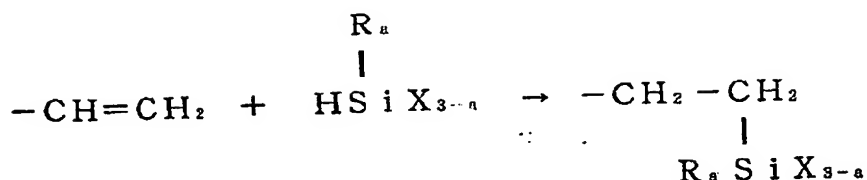
【0057】

【化18】



【0058】

【化19】

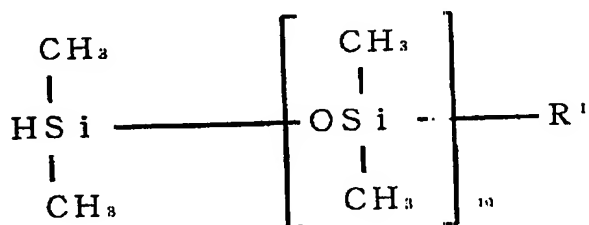


【0059】

なお、上記一般式【IV】で表わされる加水分解性シリル基含有化合物とともに、下記式で表わされる片末端水素変性シロキサンを付加させて、シロキサンの特徴である耐候性、滑り性、ガス透過性を付与することも可能である。

【0060】

【化20】



【0061】

(式中、 R^1 は、一般式【IV】におけるRと同様、非置換または置換の炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、特にアルキル基であることが好ましい。また、mは5～200の整数であり、特に10～150の整数が好ましい。)

【アルコール類(B1)】

本発明で用いられるアルコール類(B1)および/または加水分解性エステル化合物(B2)(加水分解性有機シリコン化合物(C)を除く)のうち、アルコール類(B1)としては、具体的には、メタノール、エタノール、2-メトキシエタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノールなどが挙げられる。中でも、メタノール、エタノール、2-メトキシエタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノールが好ましい。

【0062】

アルコール類 (B1) は、シリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100重量部に対して、好ましくは5~40重量部、さらに好ましくは7~30重量部、より好ましくは10~20重量部の割合で用いられる。アルコール類 (B1) を5重量部未満の量で用いると、本発明の目的である保存安定性の向上効果が必ずしも充分とは言えない場合がある。不十分となるのである。また、アルコール類 (B1) を40重量部を超えると、ブラッシングと呼ばれる現象が現れ、組成物自身が白濁するだけでなく、その塗膜が乾燥した後も白く濁ってしまう場合がある。

【0063】

[加水分解性エステル化合物 (B2)]

本発明で用いられるアルコール類 (B1) および/または加水分解性エステル化合物 (B2) (加水分解性有機シリコン化合物 (C) を除く) のうち、加水分解性エステル化合物 (B2) としては、たとえばオルト蠟酸アルキルが好ましく、具体的には、オルト蠟酸メチル、オルト蠟酸エチル、オルト蠟酸プロピル、オルト蠟酸ブチル、オルトフェニルなどが挙げられる。中でも、オルト蠟酸メチル、オルト蠟酸エチルが好ましい。加水分解性エステル化合物 (B2) は、シリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100重量部に対して、好ましくは3~30重量部、さらに好ましくは5~20重量部、より好ましくは10~20重量部の割合で用いられる。加水分解性エステル化合物 (B2) を3重量部未満の量で用いると、本発明の目的である保存安定性の向上効果が必ずしも充分とは言えない場合がある。また、加水分解性エステル化合物 (B2) の使用量は特に上限はないが、30重量部を超えて用いても経済的に余り有利であるとは言えない。

【0064】

[加水分解性有機シリコン化合物 (C)]

本発明で用いられる加水分解性有機シリコン化合物 (C) としては、たとえばアルコキシシラン化合物が好ましく、具体的には、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジ

メトキシシラン、エチルジエトキシシラン、エチルジメトキシシラン、ブチルジエトキシシラン、ブチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどが挙げられる。

【0065】

加水分解性有機シリコン化合物 (B) は、シリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100重量部に対して、好ましくは2~20重量部、さらに好ましくは2~15重量部、より好ましくは2~10重量部の割合で用いられる。加水分解性有機シリコン化合物 (C) を2重量部未満の量で用いると、本発明の目的である保存安定性の向上効果が必ずしも充分と言えない場合がある。また、加水分解性有機シリコン化合物 (C) を20重量部を超えて用いると、硬化後の塗膜が脆くなる場合がある。

【0066】

〔硬化促進剤 (D) 〕

本発明に係る硬化性ゴム組成物を硬化させるに当たっては、硬化促進剤 (D) を使用してもしなくてもよい。硬化促進剤 (D) を使用する場合は、アルキルチタン酸塩、オクチル酸錫およびジブチル錫ラウレート等のカルボン酸の金属塩、ジブチルアミン-2-ヘキソエート等のアミン塩、ならびに他の酸性触媒および塩基性触媒が有効である。

【0067】

これらの硬化促進剤 (D) は、シリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100重量部に対して、好ましくは0.001~10重量部の割合で用いられる。

〔その他の成分〕

本発明に係る硬化性ゴム組成物は、必要に応じて、接着性改良剤、物性調整剤、保存安定性改良剤、可塑剤、充填剤、劣化防止剤、紫外線吸収剤、金属不活性

化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、アミン系ラジカル連鎖禁止剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、発泡剤等の各種添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で、配合することができる。

【0068】

接着性改良剤としては、一般に用いられている接着剤やアミノシラン化合物、エポキシシラン化合物等のシランカップリング剤、その他の化合物を用いることができる。このような接着性改良剤の具体例としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、クマロン-インデン樹脂、ロジンエステル樹脂、テルペン-フェノール樹脂、 α -メチルスチレン-ビニルトルエン共重合体、ポリエチルメチルスチレン、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネートなどが挙げられる。接着性改良剤を配合する場合、その配合量は、シリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A) 100重量部に対して、1~50重量部程度が好ましく、5~30重量部程度がより好ましい。

【0069】

保存安定性改良剤としては、オルト有機酸エステル等（オルト蟻酸アルキルを除く）を挙げることができる。

保存安定性改良剤を配合する場合、その配合量としては、シリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A) 100重量部に対して、0.5~20重量部程度が好ましく、1~10重量部程度がより好ましい。

【0070】

可塑剤も特に限定されるものではなく、通常用いられる可塑剤がいずれも使用できるが、本発明に係るゴム組成物に配合される各種成分と相溶性のよいものが好ましい。

このような可塑剤としては、具体的には、

ポリブテン、水添ポリブテン、エチレン・ α -オレフィンコオリゴマー、 α -メチルスチレンオリゴマー、ビフェニル、トリフェニル、トリアリールジメタン

、アルキレントリフェニル、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、アルキルジフェニル、部分水素添加ターフェニル、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレン等の炭化水素系化合物類；

塩化パラフィン類；

ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等のフタル酸エステル類；

ジオクチルアジバート、ジオクチルセバケート等の非芳香族 2 塩基酸エステル類；

ジエチレングリコールベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート等のポリアルキレングリコールのエステル類；

トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類などが挙げられる。これらの中では、特に飽和炭化水素系化合物類が好ましい。これらは、1 種単独で用いてもよく、2 種以上組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 7 1 】

これらの中で不飽和基を有さない炭化水素系化合物類（具体的には水添ポリブテン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレン等）が、本発明に係るゴム組成物に配合される各種成分との相溶性が良好であり、またゴム組成物の硬化速度への影響が小さく、しかも、得られる硬化物の耐候性が良好となり、かつ安価なため好ましい。

【 0 0 7 2 】

これらの可塑剤は、前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A₀）に加水分解性シリル基を導入する際に、反応温度の調節、反応系の粘度の調節などの目的で溶剤の代わりに用いてもよい。

可塑剤を配合する場合、その配合量は、シリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）100重量部に対して、10～500重量部程度が好ましく、20～300重量部程度がより好ましい。

【 0 0 7 3 】

上記充填剤の具体例としては、たとえば木粉、パルプ、木綿チップ、アスベス

ト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、グラファイト、珪藻土、白土、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水珪酸、カーボンブラック、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、炭酸マグネシウム、石英、アルミニウム微粉末、フリント粉末、亜鉛末などが挙げられる。これらの充填剤のうちでは沈降性シリカ、ヒュームシリカ、カーボンブラック等のチキソトロピック性を有する充填剤や、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルク等が好ましい。充填剤を配合する場合、その配合量は、シリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100重量部に対して、10~500重量部程度が好ましく、20~300重量部程度がより好ましい。

【0074】

上記老化防止剤としては、通常用いられている公知の老化防止剤、たとえばイオウ系老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤などが挙げられる。

イオウ系老化防止剤としては、たとえばメルカプタン類、メルカプタンの塩類、スルフィドカルボン酸エステル類やヒンダードフェノール系スルフィド類を含むスルフィド類、ポリスルフィド類、ジチオカルボン酸塩類、チオウレア類、チオホスフェイト類、スルホニウム化合物、チオアルデヒド類、チオケトン類、メルカプタール類、メルカプトール類、モノチオ酸類、ポリチオ酸類、チオアミド類、スルホキシド類などが挙げられる。

【0075】

このようなイオウ系老化防止剤の具体例としては、

メルカプタン類である2-メルカプトンベンゾチアゾール；

メルカプタンの塩類である2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩；

スルフィド類である4,4'-チオ-ビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオ-ビス(2-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-チオ-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルベンジル)スルフィド、テレフタロイルジ(2,6-ジ-メチル-4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシベンジル)スルフィド、フェノチアジン、2,2'-チオ-ビス(4-オクチルフェノール)ニッケル、ジラウリルチオジプロピオネイト、ジステアリルチオジプロピオネイト、ジミリスチルチオジプロピオネイト、ジトリデシルチオジプロ

ピオネイト、ジステアリル β, β' -チオジブチレイト、ラウリルステアリルチオジプロピオネイト、2,2-チオ【ジエチル-ビス-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネイト】；

ポリスルフィド類である2-ベンゾチアゾールジスルフィド；

ジチオカルボン酸塩類であるチンクジブチルジチオカルバメイト、チンクジエチルジチオカルバメイト、ニッケルジブチルジチオカルバメイト、チンクジ-*n*-ブチルジチオカルバメイト、ジブチルアンモニウムジブチルジチオカルバメイト、チンクエチルフェニルジチオカルバメイト、チンクジメチルカルバメイト；

チオウレア類である1-ブチル-3-オキシ-ジエチレン-2-チオウレア、ジ-*o*-トリルチオウレア、エチレンチオウレア；

チオホスフェイト類であるトリラウリルトリチオホスフェイトなどを挙げることもできる。

【0076】

このようなイオウ系老化防止剤は、他の老化防止剤に比べて本発明に係る硬化性ゴム組成物に用いた場合、主鎖の熱による分解劣化を大幅に防止することができる、表面タック（ベトツキ）の発生などを防止することができる。

上記ラジカル禁止剤としては、たとえば2,2-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、テトラキス【メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート】メタン等のフェノール系ラジカル禁止剤や、フェニル- β -ナフチルアミン、 α -ナフチルアミン、*N,N'*-*sec*-ブチル-*p*-フェニレンジアミン、フェノチアジン、*N,N'*-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン等のアミン系ラジカル禁止剤などが挙げられる。

【0077】

上記紫外線吸収剤としては、たとえば2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケートなどが挙げられる。

上記老化防止剤を配合する場合、その配合量は、シリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)100重量部に対して

、0.1～20重量部程度が好ましく、1～10重量部程度がより好ましい。

【0078】

〔硬化性ゴム組成物〕

本発明に係る硬化性ゴム組成物は、上述したように、シリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）、アルコール類（B1）および／または加水分解性エステル化合物（B2）好ましくはオルト蠟酸アルキルと、加水分解性有機シリコン化合物（C）好ましくはアルコキシシラン化合物と、必要に応じて硬化促進剤（D）とを含有してなる。

【0079】

〔硬化性ゴム組成物の調製〕

本発明に係る硬化性ゴム組成物の調製方法には、特に制限はないが、具体的な例として、加水分解性シリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）に、アルコール類（B1）および／または加水分解性エステル化合物（B2）、加水分解性有機シリコン化合物（C）と、必要に応じて硬化促進剤（D）、接着性改良剤、物性調整剤、保存安定性改良剤、可塑剤、充填剤、顔料などの添加剤を加えて混練し、均一に分散させればよい。混練温度は、室温～180℃、混練時間は30秒ないし30分である。分散に使用する機器としては、プラネタリーミキサー、ロール、ニーダー、インターミックスミキサーなどが挙げられる。

【0080】

上記のようにして得られる組成物は、2液型はもちろん、1液型の硬化性組成物に適用することができるが、1液型の場合には、分散する際に水分を除去することが大切であり、密閉状態に保存すれば長時間の貯蔵に耐え、大気中に暴露すれば速やかに表面より硬化するので好ましい。水分除去には、加熱または真空設備のあるミキサーなどが好ましい。

【0081】

硬化性ゴム組成物およびその用途

本発明に係る硬化性ゴム組成物は、以上詳述したような加水分解性シリル基含有のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを（A）

成分とする硬化性組成物を含めて、次のような硬化性組成物、すなわち、前記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体 (E) と、アルコール類 (B 1) および／または加水分解性エステル化合物 (B 2) と、加水分解性有機シリコン化合物 (C) と、必要に応じて硬化促進剤 (D) を含有してなる硬化性組成物は、電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジャーの用途などに好適に用いられる。

【 0 0 8 2 】

電気・電子部品の用途としては、具体的には、重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着材；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA 機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材などが挙げられる。

上記シーリング材は、たとえば冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロン、漏電ブレーカー用のシール材として好適に用いられる。

【 0 0 8 3 】

上記ポッティング材は、たとえばトランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために好適に用いられる。

上記コーティング材は、たとえば高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッド IC 等の各種回路素子；H I C、電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤー等のバッファ材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために好適に用いられる。

【 0 0 8 4 】

上記接着剤は、たとえばブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために好適に用いられる。

上記輸送機の用途としては、自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途がある。

自動車の用途としては、たとえば自動車エンジンのガスケット、電装部品もし

くはオイルフィルターのシーリング材；イグナイタHICもしくは自動車用ハイブリッドICのポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラス、エンジンコントロール基板のコーティング材；またはオイルパンもしくはタイミングベルトカバー等のガスケット、モール、ヘッドランプレンズ、サンルーフシール、ミラー用の接着剤などが挙げられる。

【0085】

船舶の用途としては、たとえば配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；電線もしくはガラス用の接着剤などが挙げられる。

上記の土木建築の用途としては、たとえば商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合い目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケース等における内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防振シートなどが挙げられる。

【0086】

上記の医療の用途としては、たとえば医薬用ゴム栓、シリンジガスケット、減圧血管用ゴム栓などが挙げられる。

上記のレジャーの用途としては、たとえばスイミングキャップ、ダイビングマスク、耳栓等のスイミング部材；スポーツシューズ、野球グローブ等のゲル緩衝部材などが挙げられる。

【0087】

本発明に係る硬化性ゴム組成物は、電気・電子部品、輸送機、土木建築、レジャー等の用途において、シーリング材（シール材）、ポッティング材、コーティング材、接着剤として好適に用いることができる。

【0088】

【発明の効果】

本発明に係る硬化性ゴム組成物は、シリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）、アルコール類（B1）および/ま

たは加水分解性エステル化合物 (B 2) と、加水分解性有機シリコン化合物 (C) と、必要に応じて硬化促進剤 (D) とを含有してなるので、保存安定性に優れ、しかも、硬化速度が速く、耐候性に優れる硬化物を調製することができる。

【0089】

本発明に係る硬化性ゴム組成物は、塗料として有用であり、常温で速やかに硬化し、表面光沢の非常に優れた塗膜を与える。エチルシリケートを、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) に添加することにより、塗膜の表面硬度を自由に調節することが可能である。

また、本発明に係る硬化性ゴム組成物は、塗料の用途だけでなく、航空機、建造物、自動車等の被覆組成物、密封組成物、および各種無機物の表面処理剤としても有用である。

【0090】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。

なお実施例、比較例で用いた共重合体ゴムの組成、ヨウ素価、極限粘度 $[\eta]$ 、分子量分布 (M_w/M_n) は、次のような方法で測定ないし求めた。

(1) 共重合体ゴムの組成

共重合体ゴムの組成は ^{13}C -NMR法で測定した。

(2) 共重合体ゴムのヨウ素価

共重合体ゴムのヨウ素価は、滴定法により求めた。

(3) 極限粘度 $[\eta]$

共重合体ゴムの極限粘度 $[\eta]$ は、135℃デカリン中で測定した。

(4) 分子量分布 (M_w/M_n)

共重合体ゴムの分子量分布は、GPCにより求めた重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) で表わした。GPCには、カラムに東ソー (株) 製のGMH-HT、GMH-HTLを用い、溶媒にはオルソジクロロベンゼンを用いた。

【0091】

また実施例、比較例で行なった硬化速度試験および促進耐候試験は、下記の方法に従って行なった。

(1) 硬化速度試験

実施例および参考例に示す組成物（原材料）をモールド（ $20 \times 80 \times 5$ mm）内に満たし、 23°C 、 $50\% \text{RH}$ の条件で、24時間養生した。

【0092】

次いで、上記のようにして得られた硬化物を剥がし、硬化した部分の厚みを、スプリング力の弱いダイヤルゲージで 0.1 mm単位まで測定した。その測定した厚みが 1 mm以上である場合は○、 1 mm未満である場合は×で硬化速度の評価を表した。

(2) 促進耐候試験

JIS B-7753に準拠して、サンシャイン・カーボンアーク・ウェザロメーターを用い、耐候性試験を行なった。

【0093】

<試験条件>

照射・降雨サイクル： 120 分照射/ 18 分降雨

ブラックパネル温度： $63 \pm 2^{\circ}\text{C}$

槽内温度： $40 \pm 2^{\circ}\text{C}$

照射時間： 500 時間

物性測定：JIS K-6301準拠

【0094】

【製造例1】

[シリル基含有エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-1）の製造]

攪拌羽根を備えた実質内容積 100 リットルのステンレス製重合器（攪拌回転数= 250 rpm）を用いて、連続的にエチレンとプロピレンと5-ビニル-2-ノルボルネンとの三元共重合を行なった。重合器側部より液相へ毎時ヘキサンを 60 リットル、エチレンを 2.5 kg、プロピレンを 4.0 kg、5-ビニル-2-ノルボルネンを 380 gの速度で、また、水素を 700 リットル、触媒としてVO

(OEt)₂C1 を 45 ミリモル、Al (Et) 1.5 C1 1.5 を 315 ミリモルの速度で連続的に供給した。

【0095】

以上に述べたような条件で共重合反応を行なうと、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A₀-1) が均一な溶液状態で得られた。

その後、重合器下部から連続的に抜き出した重合溶液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて重合体を溶媒から分離したのち、55℃で48時間真空乾燥を行なった。

【0096】

上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A₀-1) は、エチレン含量が68モル%であり、135℃デカリン中で測定した極限粘度[η]が0.2dl/gであり、ヨウ素価(I V)が10(g/100g)であり、Mw/Mnが1.5であった。

上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A₀-1) 100gに、2%塩化白金酸のトルエン溶液0.3gを加え、メチルジメトキシシラン1.5gを仕込み、120℃で2時間反応させた。反応後、過剰のメチルジメトキシシランと溶剤(トルエン)を留去したところ、ジメトキシメチルシリル基(-SiCH₃(OCH₃)₂)を含有するエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1) 101.5gが得られた。

【0097】

【製造例2】

メタクリル酸メチル0.2モル、メタクリル酸アリル0.086モル、n-ドデシルメルカプタン5gをトルエン70mlに溶解させる。アゾビスイソブチロニトリル0.5gを加えて80℃で4時間反応させる(続いてのヒドロシリル化反応には、このトルエン溶液をそのまま用いることが可能である)。溶剤を減圧下に除去すると、分子量約2000のアリル型不飽和基含有のアクリル系重合体を得られた。

【0098】

得られたアクリル系重合体の赤外吸収スペクトルには、 1730 cm^{-1} のエステルによる強い吸収以外に炭素-炭素二重結合による 1648^{-1} の吸収が観察された。

【0099】

【製造例3】

メタクリル酸メチル0.2モル、アクリル酸アリル0.086モル、*n*-ドデシルメルカプタン5gをトルエン70mlに溶解させる。アゾビスイソブチロニトリル0.5gを加えて80℃で4時間反応させると、分子量約2000のアリル型不飽和基含有アクリル系重合体を得られた。

【0100】

得られたアクリル系重合体の赤外吸収スペクトルには、炭素-炭素二重結合による 1648^{-1} の吸収が観察された。

【0101】

【製造例4】

メタクリル酸メチル0.1モルとスチレン0.1モルとメタクリル酸アリル0.086モルと*n*-ドデシルメルカプタン5gをトルエン70mlに溶解し、アゾビスイソブチロニトリル0.5gを加えて80℃で4時間重合させると、分子量が約2000のビニル共重合体を得られた。

【0102】

この共重合体にも炭素-炭素二重結合による 1648^{-1} の吸収が観察された。

【0103】

【実施例1】

製造例1で得られた加水分解性シリル基を含むエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-エチリデンノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)100重量部に對し、メタノール(B-1)10重量部、オルト燐酸メチル(B-2)4重量部を加え、日本精機製作所(株)製のエクセル・オート・ホモジナイザーを用いて、回転数10,000rpmで10分間攪拌する操作を3回行なうことにより、

組成物を調製した。さらに、この組成物をトルエンで35%に希釈し、水分2,000ppmを添加し、室温で保存安定性テストを実施した。3週間貯蔵した結果を第2表に示す。

【0104】

【参考例1】

製造例2で得られたアクリル系重合体のトルエン溶液20gに、メチルジクロルシラン1.6ml、塩化白金酸0.00001gを加え、密封下90℃で3時間反応させた。反応後、メタノール5mlおよびオルト蟻酸メチル5mlを加え、溶液のpHが中性になるまで攪拌を続けた。ヒドロシリル化反応後に得られた化合物の赤外線吸収スペクトルには、 1648 cm^{-1} の吸収は完全に消失していた。

【0105】

このポリマー溶液のガスクロマトグラフ分析結果を第1表に示す。

【0106】

【表1】

第1表

ポリマー溶液のガスクロマトグラフ分析結果	
メチルトリメトキシシラン	3.8%
オルト蟻酸メチル	5.0%
メタノール	10.5%

【0107】

得られたポリマー溶液をトルエンで35%に希釈し、水分2000ppm添加し、室温で保存安定性テストを実施した。3週間貯蔵した結果を第2表に示す。

【0108】

【表 2】

第 2 表

	粘度 * (23℃ ; c P s)		粘度変化 (21日 / 初期)
	初 期	21日後	
実施例 1	300	520	1.7
参考例 1	10	21	2.1

* : 粘度は B 型粘度計を用い、23℃で測定した。

【0109】

第 2 表より、実施例 1、参考例 1 の組成物が保存安定性に優れていることが分る。

【0110】

【参考例 2】

参考例 1 において、メチルジクロロシラン 1.6 ml の代わりに、メチルジエトキシシラン 1.8 ml を用いて参考例 1 のようにヒドロシリル化反応を行なったところ、同じく赤外線吸収スペクトルの 1648^{-1} の吸収は消失し、シリル基含有アクリル系重合体を得られることが判明した。

【0111】

【参考例 3～4】

製造例 3、製造例 4 で得られた重合体を、参考例 1 と全く同様にヒドロシリル化反応を行ない、常温硬化型樹脂を製造した。

【0112】

【参考例 5～8】

参考例 1～4 の樹脂 100 重量部に対し、ジブチル錫マレエート 2 重量部加え、軟鋼板に塗布し、塗膜形成能とそれらの物性を測定した。その結果を第 3 表に示す。

【0113】

【表3】

第3表

樹 脂	タックフリー 時間 [分]	放置時間 * [hrs]	表面光沢
実施例1	20	48	優
参考例1	30	48	優
**	35	48	優
参考例2	40	48	優
参考例3	30	48	優
参考例4	45	72	優

* : 25℃、70%の湿度中に放置。

** : 参考例1の樹脂にエチルシリケート30
重量%添加したもの。

【0114】

また、上記の実施例1および参考例5～8で得られた組成物について硬化速度試験、また硬化物について、耐候性試験を上記方法に従って行なった。その結果を第4表に示す。

【0115】

【表4】

第4表

	硬化速度	耐候性
実施例1	○	亀裂無し
参考例5	×	僅かに亀裂あり
参考例6	×	僅かに亀裂あり
参考例7	×	僅かに亀裂あり
参考例8	×	僅かに亀裂あり

【書類名】 要 約 書

【要約】

【解決手段】本発明の硬化性ゴム組成物は、非共役ポリエンである特定の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に特定の加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムと、アルコール類および／または加水分解性エステル化合物たとえばオルト蟻酸アルキルと、加水分解性有機シリコン化合物たとえばアルコキシシラン化合物と、必要に応じて硬化促進剤を含有してなる。

【効果】上記組成物は、保存安定性に優れ、しかも、硬化速度が速く、耐候性に優れる硬化物を調製することができる。この組成物は塗料として有用であり、常温で速やかに硬化し、表面光沢の非常に優れた塗膜を与える。エチルシリケートを、上記共重合体ゴムに添加することにより、塗膜の表面硬度を自由に調節することが可能である。また、塗料の用途だけでなく、航空機、建造物、自動車等の被覆組成物、密封組成物および各種無機物の表面処理剤としても有用である。

【選択図】なし

特2000-224008

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日

1997年10月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名

三井化学株式会社

【表4】

第4表 (貯蔵後の組成物を用いたH型引張試験結果)

	基 材	M ₅₀ kgf/cm ²	T _B kgf/cm ²	破壊状態 [%]			
				E _B %	CF	TCF	AF
実施例3	FL	3.86	7.09	116	100	0	0
	pA1	3.76	7.22	122	99	1	0
	KLS	3.86	7.33	126	100	0	0
参考例5	FL	4.50	8.34	133	98	0	2
	pA1	4.32	8.46	139	100	0	0
	KLS	4.69	8.41	125	100	0	0

(註) FL: フロートガラス、pA1: 純アルミ、KLS: 熱線反射ガラス
M₅₀: 50%引張応力、T_B: 引張破断強度、E_B: 引張破断伸び

【0144】

【実施例4～7】

製造例1で得られたシリル基含有エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)100重量部に対し、パラフィン系プロセスオイル【出光興産(株)製、商品名 ダイアナプロセスPS-32】90重量部、重質炭酸カルシウム【白石カルシウム(株)製、商品名 PO320B】180重量部、膠質炭酸カルシウム【白石工業(株)製、商品名 EDS-D10A】50重量部、タルク【丸尾カルシウム(株)製、商品名 LMR】1

00重量部、老化防止剤1〔チバガイギー（株）製、商品名 イルガノックス1010〕1重量部、老化防止剤2〔住友化学（株）製、商品名 スミソープ400〕1重量部、老化防止剤3〔三共（株）製、商品名 サノールLS-765〕1重量部、光安定剤〔三新化学工業（株）製、商品名 サンドアントNBC〕3重量部、チクソ性付与剤〔楠本化成（株）製、商品名 ディスパロン#305〕5重量部、シランカップリング剤1〔日本ユニカー（株）製、商品名 Y-9030〕4重量部、シランカップリング剤2〔日本ユニカー（株）製、商品名 A-187〕2重量部を加え、三本ペイントロールでよく混練し参考例6～9の主剤とした。

【0145】

また、シラノール縮合触媒〔日東化成（株）製、商品名 U-220〕4重量部、芒硝（ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）4重量部、パラフィン系プロセスオイル〔出光興産（株）製、商品名 ダイアナプロセスPS-32〕10重量部、重質炭酸カルシウム〔丸尾カルシウム（株）製、商品名 スノーライトSS〕20重量部、カーボンブラック〔三菱化成（株）製、商品名 CB#30〕2.5重量部をディスパーザルカップ中で手混ぜ混練した後、日本精機製作所（株）製のエクセル・オート・ホモジナイザーを用いて、回転数10000rpmで10分間攪拌する操作を3回行なうことにより実施例4の硬化剤を調製した。

【0146】

この硬化剤中の芒硝（ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）の代わりに、金属塩の水和物としてハイポ（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）を6重量部使用したものを実施例5の硬化剤、硫酸マグネシウム（ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）を6重量部使用したものを実施例6の硬化剤、リン酸ナトリウム（ $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）を4重量部使用したものを実施例7の硬化剤として使用し実施例2と同様の評価を行なった。その結果を第5表、第6表に示す。

【0147】

【参考例6～9】

製造例2で得られた重合体100重量部に対し、パラフィン系プロセスオイル〔出光興産（株）製、商品名 ダイアナプロセスPS-32〕90重量部、重質

炭酸カルシウム〔白石カルシウム(株)製、商品名 PO320B〕180重量部、
 部、膠質炭酸カルシウム〔白石工業(株)製、商品名 EDS-D10A〕50
 重量部、タルク〔丸尾カルシウム(株)製、商品名 LMR〕100重量部、老
 化防止剤1〔チバガイギー(株)製、商品名 イルガノックス1010〕1重量
 部、老化防止剤2〔住友化学(株)製、商品名 スミソープ400〕1重量部、
 老化防止剤3〔三共(株)製、商品名 サノールLS-765〕1重量部、光安
 定剤〔三新化学工業(株)製、商品名 サンダントNBC〕3重量部、チクソ性
 付与剤〔楠本化成(株)製、商品名 ディスパロン#305〕5重量部、シラン
 カップリング剤1〔日本ユニカー(株)製、商品名 Y-9030〕4重量部、
 シランカップリング剤2〔日本ユニカー(株)製、商品名 A-187〕2重量
 部を加え、三本ペイントロールでよく混練し参考例6～9の主剤とした。

【0148】

また、シラノール縮合触媒〔日東化成(株)製、商品名 U-220〕4重量
 部、芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)4重量部、パラフィン系プロセスオイル〔
 出光興産(株)製、商品名 ダイアナプロセスPS-32〕10重量部、重質炭
 酸カルシウム〔丸尾カルシウム(株)製、商品名 スノーライトSS〕20重量
 部、カーボンブラック〔三菱化成(株)製、商品名 CB#30〕2.5重量部
 をディスパーザルカップ中で手混ぜ混練した後、日本精機製作所(株)製のエク
 セル・オート・ホモジナイザーを用いて、回転数10000rpmで10分間攪
 拌する操作を3回行なうことにより参考例6の硬化剤を調製した。

【0149】

この硬化剤中の芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)の代わりに、金属塩の水和物
 としてハイボ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)を6重量部使用したものを参考例7の硬
 化剤、硫酸マグネシウム($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)を6重量部使用したものを参考
 例8の硬化剤、リン酸ナトリウム($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)を4重量部使用し
 たものを参考例9の硬化剤として使用し参考例3と同様の評価を行なった。その
 結果を第5表、第6表に示す。

【0150】

なお、実施例1～7および参考例1～9で得られた主剤と硬化剤とからなる組

成物について、硬化速度試験と耐候性試験を上記した方法に従って行なった。

その結果を第7表に示す。

【0151】

【表5】

第5表（作製直後の組成物を用いたH型引張試験結果）

	基 材	M ₅₀	T _B	E _B	破壊状態 [%]		
		kgf/cm ²	kgf/cm ²	%	CF	TCF	AF
実施例4	FL	4.32	5.94	83	100	0	0
	KLS	4.36	5.80	78	100	0	0
実施例5	FL	4.85	6.20	72	100	0	0
	KLS	4.90	6.04	68	100	0	0
実施例6	FL	4.59	6.80	88	100	0	0
	KLS	4.60	6.62	83	100	0	0
実施例7	FL	4.18	6.20	91	100	0	0
	KLS	4.23	6.00	86	100	0	0
参考例6	FL	4.92	7.40	94	100	0	0
	KLS	5.20	7.29	83	99	1	0
参考例7	FL	5.51	7.71	80	100	0	0
	KLS	5.63	7.45	74	100	0	0
参考例8	FL	5.22	8.45	99	100	0	0
	KLS	5.31	7.94	87	100	0	0
参考例9	FL	4.78	7.69	102	100	0	0
	KLS	5.12	7.76	96	100	0	0

（註）FL：フロートガラス、KLS：熱線反射ガラス

M₅₀：50%引張応力、T_B：引張破断強度、E_B：引張破断伸び

【0152】

【表 6】

第 6 表 (貯蔵後の組成物を用いた H 型引張試験結果)

	基 材	M ₅₀	T _B	E _B	破壊状態 [%]		
		kgf/cm ²	kgf/cm ²	%	CF	TCF	AF
実施例 4	FL	4.33	6.25	84	100	0	0
	KLS	4.34	6.34	91	100	0	0
実施例 5	FL	4.87	6.70	80	100	0	0
	KLS	4.88	6.80	77	100	0	0
実施例 6	FL	4.58	7.00	92	100	0	0
	KLS	4.54	7.42	94	100	0	0
実施例 7	FL	4.22	6.80	95	100	0	0
	KLS	4.32	6.90	102	100	0	0
参考例 6	FL	4.92	7.40	90	100	0	0
	KLS	5.20	7.29	83	99	1	0
参考例 7	FL	5.51	7.71	80	100	0	0
	KLS	5.63	7.45	74	100	0	0
参考例 8	FL	5.22	8.45	99	100	0	0
	KLS	5.31	7.94	87	100	0	0
参考例 9	FL	4.78	7.69	102	100	0	0
	KLS	5.12	7.76	96	100	0	0

(註) FL : フロートガラス、KLS : 熱線反射ガラス

M₅₀ : 50% 引張応力、T_B : 引張破断強度、E_B : 引張破断伸び

【 0 1 5 3 】